Ueber die aus

Acetyldiphenylamin und Phosphorpentachlorid

entstehende

PHOSPHONSÄURE

und ihre

Zersetzungsprodukte.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

JULIUS GERR,

AUS MATTERSDORF IN UNGARN.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Seinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. A. Claus

in

dankbarer Hochachtung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0110

Diejenigen organischen Säuren, welche die Gruppe PO_3H_2 enthalten, also vom Phosphortrihydrat derart deriviren, dass eine Hydroxylgruppe durch eine organische Gruppe ersetzt ist, pflegte man bisher, soweit sie bekannt waren, als Phosphinsäuren zu bezeichnen, offenbar weil derartige Verbindungen von A. W. Hofmann aus Phosphinen durch Einwirkung von conc. Salpetersäure dargestellt wurden; besser wird man dieselben nach dem Vorschlag des Herrn Prof. Claus als Phosphonsäuren bezeichnen, weil in demselben Namen die Analogie mit den Sulfosäuren direkt ausgedrückt ist.

Die erste derartige Phosphonsäure wurde von A. W. Hofmann[1]) erhalten, indem ein langsamer Strom des Methylphosphin's in rauchende Salpetersäure geleitet wurde.

Später untersuchte Michaelis[2]) die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzol und Toluol unter gleichzeitiger Anwendung von Chloraluminium.

Die von ihm als Toluylphosphorchlorür bezeichnete Verbindung $C_6H_4{}^{CH_3}_{PCl_2}$ liefert mit Chlor ein Tetrachlorid, das sich mit Wasser zu der Phosphinsäure $C_6H_4{}^{CH_3}_{PO_3H_2}$ umsetzt.

O. Wallach[3]) führt einen aus Oximidchlorid und Phosphoroxychlorid entstandene Verbindung an, die jedoch in analysirbarem Zustande nicht erhalten werden konnte.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. V. 104.
[2]) „ „ „ „ „ XII. 1009.
[3]) „ „ „ „ „ VII. 331.

Endlich hat A. Claus[1]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin in sekundärer Reaktion eine phosphorhaltige Verbindung erhalten, die gleichfalls eine zweibasische Säure mit der Gruppe PO_3H_2 ist.

Ich unternahm auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus die weitere Untersuchung der Phosphonsäure.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIV. 2356.

Darstellung der Diphenylamin-Chlor-Aethenylphosphonsäure.

Bezüglich der Darstellungsmethode möchte ich noch einige Erfahrungen anführen, die die Ausbeute um vieles steigern uud mit deren Hülfe sich dieser Körper leicht gewinnen lässt.

Zu je 50 Gr. Acetyldiphenylamin, — nach der von A. Claus angegebenen Methode durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diphenylamin im Verhältniss 1:1 dargestellt — welches sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befindet, werden 75 Gr. Phosphorpentachlorid gebracht. Erwärmt man das Gefäss in einer concentrirten Kochsalzlösung während 7—8 Stunden auf 107—108° C., so ist nach dieser Zeit die Reaktion vollendet: Als Kriterium kann das Aufhören der Salzsäure-Gasentwicklung dienen.

Die resultirende braun gefärbte, syrupartige Flüssigkeit wird nun in die fünffache Menge Wasser gegossen und damit ausgekocht.

Die gelb gefärbte wässrige Lösung scheidet nach dem Erkalten um den Mittelpunkt gruppirte, gelbe Krystallnadeln aus, die durch Waschen mit Aether und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden können. Wiederholt man das Auskochen, so bleibt eine braune, phosphorfreie, feste Masse zurück, die aus Weingeist umkrystallisirt weisse seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 54° C. liefert.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIV. 2366.

Die Regeneration des Diphenylamines kann durch folgende Weise erklärt werden: das unbeständige Dichlorid

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2N\\ \quad|\\ \quad CCl_2\\ \quad|\\ \quad CH_3,\end{array}$$

welches in erster Phase gebildet ist, wird durch Wasser zunächst in Salzsäure und in Acetyldiphenylamin verwandelt und letzteres unter Aufnahme der Wasserbestandtheile in Diphenylamin und in Essigsäure zerlegt: Es ist mir nämlich gelungen, direkt durch den Versuch den Beweis zu führen, dass sich Acetyldiphenylamin durch kochendes Wasser in Gegenwart verdünnter Mineralsäuren in Diphenylamin und in Essigsäure spalten lässt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2N\\ \quad|\\ \quad CCl_2\\ \quad|\\ \quad CH_3\end{array} + H_2O = \begin{array}{l}(C_6H_5)_2N\\ \quad|\\ \quad CO\\ \quad|\\ \quad CH_3\end{array} + 2\,HCl$$

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2N\\ \quad|\\ \quad CO\\ \quad|\\ \quad CH_3\end{array} + H_2O = (C_6H_5)_2NH + C_2H_4O_2$$

Die ursprünglich gelb erhaltene Phosphonsäure befreit man wie gesagt von dem Farbstoff durch Waschen mit Aether und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. Die reine Verbindung ist eine prachtvoll krystallisirende, Lacmuspapier intensiv röthende Säure, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und auch reichlich von Alkohol, schwerer von Aether und Chloroform aufgenommen wird. Die Säure schmilzt nach Verlust ihres Krystallwasser's bei 225° C. unter theilweiser Zersetzung

und verbrennt äusserst schwierig, wobei sich phosphorähnlicher Geruch entwickelt.

Nach den Angaben von A. Claus und Michel[1]) krystallisirt die Säure mit einem wechselnden Wassergehalt und besitzt daher nicht immer dieselbe Form, sondern, wie aus den krystallographischen Untersuchungen des H. Prof. Klocke hervorgeht, sind es theils rhombische Prismen, theils monokline Tafeln.

Wird hingegen die Phosphonsäure aus einer 90 procentigen, alkoholischen Lösung bei gleichbleibender Wintertemperatur umkrystallisirt, so resultiren Krystalle, deren Wassergehalt constant ist und die auch eine einheitliche Form zeigen.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

Elementaranalyse.

Von der lufttrockenen Substanz gaben:

0,2331 Gr.

0,4257 Gr. CO_2 entsprechend 49,81% C.

0,109 Gr. H_2O entsprechend 5,20% H.

Stickstoff-Bestimmung.

Dieselbe wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt und ergab:

Bei Anwendung von 0,352 Gr. lufttrockener Substanz $13{,}6^{ccm}$ N bei 20° C. und 736^{mm} Druck oder 4,23% N.

Chlor- und Phosphor-Bestimmung.

Das Chlor wurde aus der stark salpetersauren Lösung durch salpetersaures Silber als Chlorsilber gefällt und bestimmt.

Von der lufttrockenen Substanz gaben:

0,513 Gr.

0,20052 Gr. AgCl = 0,0496 Gr. Cl = 9,61% Cl.

0,1919 Gr. $P_2O_7Mg_2$ = 0,0536 Gr. P = 9,42% P.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIV. 2373.

Wasser-Bestimmung.

I. 0,3858 Gr. lufttrockene Substanz verloren bei 120° C.
0,0406 Gr. H_2O oder 10,52% H_2O.

II. 0,306 Gr. Substanz
0,0332 Gr. H_2O oder 10,87% H_2O.

III. 0,206 Gr. Substanz
0,0224 Gr. H_2O oder 10,87% H_2O.

Berechnet für: $(C_6H_5)_2NC_2H_3ClPO_3H_2 + 1aq$

14 C = 50,99%
17 H = 5,17 „
Cl = 10,77 „
N = 4,24 „
P = 9,41 „
4 O = 19,42 „

Gefunden:

14 C = 49,81%
17 C = 5,20 „
Cl = 9,61 „
P = 9,42 „
N = 4,23 „
4 O = —

Beim Trocknen bei 120° C. wird, wie die obigen Wasser-Bestimmungen ergaben, nicht nur das eine Molekül Krystallwasser entfernt, sondern auch die Phosphongruppe gibt ein Molekül Wasser ab und geht in den Rest PO_2 über. Für den Uebergang der oben gegebenen wasserhaltigen Formel in die Formel des Anhydrid's $(C_6H_5)_2NC_2H_3ClPO_2$ berechnet sich nämlich ein Verlust von

Gefunden:

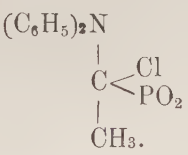
10,93% 10,52% 10,84% 10,87%.

Uebrigens geht die Anhydrisirung der wasserhaltigen Phosphonsäure-Krystalle auch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter deutlichen Verwitterungs-Erscheinungen

vor sich, wenn dieselben längere Zeit über conc. Schwefelsäure aufbewahrt werden:

0,853 Gr. lufttrockene Substanz verloren über conc. Schwefelsäure 0.09 Gr. H_2O oder 10,50% H_2O.

Die Analysen der auf die eine oder die andere Weise entwässerten Substanz bestätigen die oben gegebene Zusammensetzung des Anhydrid's, entsprechend der Formel



Elementaranalyse.

0,2518 Gr. wasserfreie Substanz ergaben:
0,5277 Gr. CO_2 entsprechend 57,152% C.
0,1092 Gr. H_2O entsprechend 45,46% H.

Stickstoff-Bestimmung.

0,3486 Gr. der wasserfreien Säure entsprechen 15^{ccm} bei 18° C. und 746 Druck oder 4,870% N.

Chlor- und Phosphor-Bestimmung.

0,362 Gr. der wasserfreien Substanz lieferten:
0,1289 Gr. AgCl = 0,03189 Gr. Cl = 11,54% Cl.
0,10347 Gr. $P_2O_7Mg_2$ = 0,0289 Gr. P = 10,465% P.

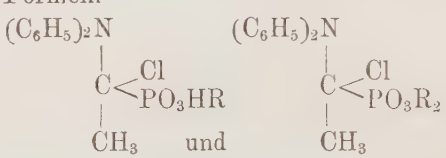
Berechnet für: $(C_6H_5)_2NC_2H_3ClPO_2$

14 C	= 57,240%
13 H	= 4,429 „
N	= 4,770 „
Cl	= 12,095 „
P	= 10,562 „
2 O	= 10,903 „

Gefunden:

14 C = 57,152%
13 H = 4,546 „
N = 4,870 „
Cl = 11,54 „
P = 10,465 „
2 O =

Die Phosphonsäure bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, deren Zusammensetzung in den allgemeinen Formeln



gegeben ist.

Die neutralen Salze erhält man ausser bei der vollständigen Sättigung mit den freien Basen auch durch Einwirkung von Metallcarbonaten: Sie reagiren neutral, sind in Alkohol schwer löslich und werden von Aether nicht aufgenommen.

Die saueren Salze entstehen bei unvollkommener Sättigung der Säure mit den freien Basen, sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Neutrales Kaliumsalz.

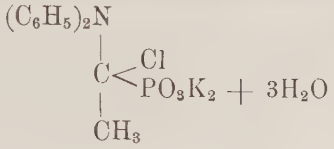
Die wässrige Lösung der Säure wird mit Kaliumhydroxyd oder mit Kaliumcarbonat gesättigt, bis zur vollständigen Trockne eingedampft und mit kochendem Weingeist behandelt. Aus dieser heiss gesättigten, alkoholischen Lösung erhält man das Kaliumsalz beim Erkalten in kleinen, weissen Krystallblättchen, welche in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

0,3579 Gr. von diesem lufttrockenen Salz ergaben nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° C. einen Verlust von 0,046 Gr. H_2O = 12,240% H_2O.

Zur Kaliumbestimmung wurde das wasserfreie Salz verwendet:

0,3992 Gr. ergaben 0,1782 Gr. SO_4K_2 oder
0,07999 Gr. K = 20,03% K.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel



wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O$ = 12,244%	12,240%
K = 20,19 „	20,03 „

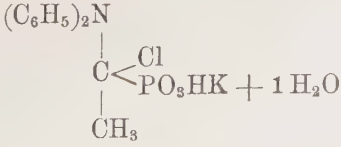
Saures Kaliumsalz.

Wird das neutrale Kaliumsalz mit der entsprechenden Menge der Phosphonsäure versetzt und die Lösung bis zur Consistenz eines Syrups eingedampft, so schiesst das saure Salz in schönen, weissen, seidenglänzenden, um den Mittelpunkt gelagerten Krystallnädelchen an. Die Analyse ergab Zahlen, welche zeigten, dass man es mit einem nahezu reinen Salz zu thun hatte. Es ist in heissem wie in kaltem Wasser leicht löslich und wird auch von Alkohol leicht aufgenommen.

0,5875 Gr. lufttrockene Substanz auf 120° C. erhitzt ergaben eine Differenz von 0,0287 Gr. H_2O = 4,90% H_2O.

0,425 Gr. des bei 120% getrockneten Salzes lieferten 0,09921 Gr. SO_4K_2 oder 0,0452 Gr. K = 10,625% K.

Die Analysen führen zu der Formel



welche verlangt:

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O =	4,89%	4,90%
K =	10,637%	10,625%

Neutrales Baryumsalz.

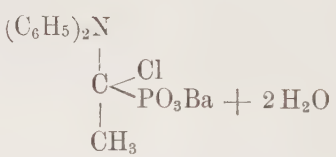
Dargestellt wird dasselbe aus Chlorbaryum und phosphonsaurem Ammon, indem man die Lösungen derselben vermischt und den flockig weissen Niederschlag wiederholt mit Wasser auswäscht. Das Salz löst sich kaum in Wasser, weder in kaltem noch in heissem, hingegen wird es von Mineralsäuren enthaltendem Wasser reichlich aufgenommen.

Krystallwasser- und Baryumbestimmung.

I. 0,11848 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 120° C. 0,0877 Gr. H_2O.

II. 0,4646 Gr. verloren 0,0354 Gr. H_2O.
1,0971 Gr. wasserfreie Substanz ergaben: 0,6179 Gr. SO_4Ba = 0,3633 Gr. Ba.

Für die Formel



$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2N \\ \quad | \\ \quad C \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown PO_3Ba \end{array} + 2\,H_2O \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

wurden

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
H_2O =	7.46%	7,407%	7,404%.
Ba =	30,68 „	30,66 „	—

Saures Baryumsalz.

Dieses Salz erhält man in undeutlich zu Krusten vereinigten kleinen Krystallen, durch Eintragen des neutralen Baryumsalzes in die heisse concentrirte Lösung der Phosphonsäure. Auf Zusatz von Aether scheidet sich

das Salz in mikroskopischen Kryställchen ab, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

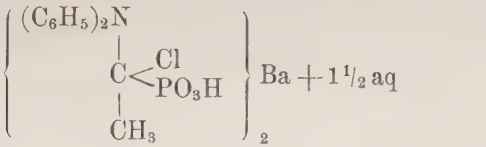
0,4019 Gr. lufttrockene Substanz verloren auf 120% erhitzt:

0,014 Gr. H_2O = 0,0155 Gr. H = 3,483% H.

0,383 Gr. wasserfreie Substanz ergaben:

0,119 Gr. SO_4Ba = 0,0699 Gr. Ba = 1830% Ba.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Formel:



wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet:	Gefunden.
H_2O = 3,52%	3,483%
Ba = 18,51 „	18,30 „

Ammon-Magnesiasalz.

Bildet aus Wasser krystallisirt feine, weisse, seidenglänzende, concentrisch gelagerte Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether so gut wie unlöslich sind. Um obiges Salz zu erhalten wird die Lösung des neutralen Ammonsalzes erwärmt und mit einer hinreichenden Menge Magnesiamischung versetzt. Nach dem Erkalten schiesst das Ammon-Magnesiasalz in Blättchen an, die sich bei 140° unter Ammoniak-Abgabe zersetzen und ein weisses krystallinisches Sublimat liefern. Der Rückstand besteht aus Magnesiummetaphosphat.

0,2961 Gr. lufttrockene Substanz ergaben einen Rückstand von 0,0603 Gr. Für $(PO_3)_2$ Mg wurden 0,0649 Gr. berechnet.

Krystallwasser- und Magnesium-Bestimmung.

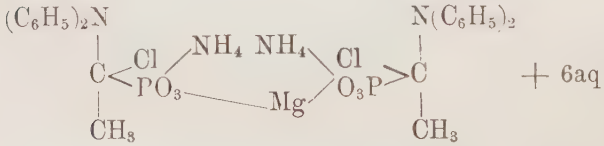
I. 0,543 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 110° C. 0,0728 Gr. H_2O = 13,40% Mg.

II. 1,297 Gr. verloren 0,1728 Gr. H_2O = 13,83% H.

Zur Magnesiumbestimmung wurden 1,1147 Gr. wasserfreie Substanz verwendet, ergaben:

0,1653 Gr. $P_2O_7Mg_2$ = 0,02003 Gr. Mg
= 1,786% Mg.

Für die Formel



wurden

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
$6H_2O$ =	13,93 %	13,40 %	13,83%
Mg =	1,799 „	1,786 „	—

Ausser den oben angeführten Salzen wurden noch die saueren und neutralen Natrium- und Ammoniumsalze dargestellt. Sie bilden kleine, undeutlich zu weissen Krusten vereinigte Kryställchen.

Die neutralen Salze der Phosphonsäure mit den schweren Metallen sind in Wasser sämmtlich so gut wie unlöslich und fallen auch aus den ganz verdünnten Lösungen der neutralen Alkalisalze auf Zusatz der entsprechenden Metallsalze als flockige, theils farblose, theils gefärbte Niederschläge aus.

Sauere Salze mit den schweren Metallen werden aus den saueren Alkalisalzen durch Umsetzung ihrer Lösungen mit schweren Metallsalzen nicht erhalten, sondern es fallen auch unter diesen Umständen die neutralen Salze der Phosphonsäure.

Um die Richtigkeit der oben gegebenen Strukturformel, nach welcher das Chloratom und die Phosphongruppe an demselben C-Atom (statt Sauerstoff des Acetylrestes) angelagert erscheinen, nachzuweisen, mussten zunächst Oxydationsversuche am geeignetsten erscheinen.

Oxydation in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat.

Die Lösung von je 15 Gr. der Phosphonsäure in einem Liter Wasser wurde mit Kalihydrat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, auf 60—70° C. erwärmt und die berechnete Menge Kaliumpermanganat nach und nach hinzugefügt; bei genannter Temperatur lief die Reaktion in einigen Tagen zu Ende, indem alles Kaliumpermanganat zu Mangansuperoxyd reducirt war.

Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Essigsäure gesättigt und zur Trockne verdampft. Wird der dabei erhaltene Salzrückstand mit Alkohol extrahirt — wodurch das essigsaure Kali entfernt wird — und der ungelöst gebliebene Theil in Wasser gelöst und mit Bleiacetat versetzt, so entsteht ein körnig, weisser Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoffwasser zersetzt, ein sauer reagirendes Filtrat liefert, das concentrirt säulenförmige, farblose Krystalle abscheidet. Die Verbindung verwittert leicht an der Luft und schmilzt theilweise bei 150° C.

Wasser-Bestimmung.

I. 0,5242 Gr. der lufttrockenen Substanz ergaben eine Differenz von 0,1776 Gr. H_2O = 33,88%.

Elementaranalyse.

II. 0,3443 Gr. wasserfreie Substanz lieferten 0,3362 Gr. CO_2 und 0,0697 Gr. H_2O.

Für die Formel $C_2O_4H_2$ würden

	Berechnet:	Gefunden:
I.	H_2O = 33,962%	33,880%
II.	2 C = 26,666 „	26,638 „
	2 H = 2,222 „	2,303 „
	4 O = 71,111 „	—

Wie aus den angeführten Analysen und den physikalischen Eigenschaften, sowie aus dem Verhalten des Körpers gegen die verschiedenen Reagentien ersichtlich, wird bei der Oxydation der Phosphonsäure der Acetylrest abgespalten und zu Oxalsäure oxydirt.

Dem aus Mangansuperoxyd bestehenden Niederschlag konnte durch wiederholtes Behandeln mit Weingeist Diphenylamin entzogen werden, das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in weissen, seidenglänzenden, bei 54° C. schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

Der Vorgang der Reaktion kann durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$(C_6H_5)_2N\text{-}C(Cl)(CH_3)\text{-}PO_3H_2 + 2\,O_2 + 5KOH = (C_6H_5)_2NH + C_2O_4K_2 + PO_4K_2H + KCl + 4\,H_2O.$$

Die alkalische Lösung enthält ausser essigsauerem Kalium noch ein durch Bleiacetat fällbares Salz, das sich als unverändertes phosphonsaures Kali erwies. Wird zur Oxydation eine grössere Menge von Kaliumpermanganat verwendet, als sich zur Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe nöthig berechnet, so wird die ganze Menge der Phosphonsäure zersetzt, und das Endprodukt der Oxydation ist ausschliesslich Oxalsäure.

Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf die Phosphonsäure.

Wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 1 Theil Phosphonsäure mit der 30fachen Menge Salpetersäure vom sp. Gew. 1.15 zum Kochen erhitzt, so löst sich die Säure unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. In der ersten Zeit gibt die Lösung noch keine Phosphorsäure-Reaktion, dies tritt aber nach etwa einstündiger Einwirkung ein, es scheiden sich gelbe Kryställchen aus, und nach etwa 4—5 Stunden ist die Reaktion beendet.

Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Aus Eisessig krystallisirt die Verbindung in gelben Nadeln, die bei 188° C. (uncorr.) schmelzen und unter Explosion verbrennen. Von Alkohol und Aether wird der Körper unter Gelbfärbung aufgenommen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2268 Gr. Substanz ergaben
0,343 Gr. CO_2 und 0,041 Gr. H_2O.

II. Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,2929 Gr. verbrannt; erhalten wurden 53^{ccm} N bei 23° C. und 744^{mm} Druck.

Der Analyse entsprechend ist diese Verbindung ein Tetranitro-Diphenylamin: denn für die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)_2 \\ C_6H_4(NO_2)_2 \end{matrix}\right\} NH$$

Berechnet sich:		Gefunden:	
C = 41,2601		41,245	
H = 2,0057		2,0161	
N = 20,0057	%	19,949	%
O = 36,0676		—	

Vermuthlich sind die Nitrogruppen symmetrisch gelagert, somit identisch mit der von Gnehm und Wyss[1]) aus Nitrosodiphenylamin dargestellten nach ihrer Angabe bei 192° C. schmelzenden Verbindung.

Verhalten gegen Basen.

Die gelben Nadeln der Nitroverbindung werden durch kochende Natron-Kali- oder Barytlösung mit prachtvoll scharlachrother Farbe gelöst. Beim Erkalten scheiden sich feine, gelbgrüne, metallglänzende Kryställchen aus, die man von der Mutterlauge durch wiederholtes Abpressen trennt. Das getrocknete Krystallpulver ist metallglänzend, in heissem und in kaltem Wasser leicht löslich, wird von Alkohol ebenfalls aufgenommen, und verbrennt an der Luft unter heftiger Explosion und gleichzeitiger Ausscheidung von Kohlenstoff.

Analysen.

I. Die fein zerriebenen, über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben folgende Zahlen:

0,1747 Gr. Substanz entsprechen
0,2393 „ CO_2
0,0347 „ H_2O
0,0209 „ CO_3Na_2 als Rückstand;

hievon sind 0.00866 Gr. zum Gesammtkohlensäuregehalt zu addiren:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. X. 1319.

0,24796 Gr. CO_2 = 0,06763 Gr. C
= 38,714% C.
0,0337 Gr. H_2O = 0,00385 Gr. H
= 2,206% H.
0,0209 Gr. CO_3Na_2 = 0,00907 Gr. Na.
= 5,191% Na.

II. 0,270 Gr. lieferten 46ccm N bei 23° C. und 746mm Druck = 18,819% N.

Für $\left.\begin{matrix} C_6H_3(N_2O)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}\right\}$ N—Na

Berechnet sich:		Gefunden:	
12 C = 38,814		38,714	
6 H = 1,618		2,206	
1 Na = 6,199	%	5,191	%
5 N = 18,867		18,819	
8 O = 34,501		—	

Das Baryumsalz ist ein bleigraues aus kleinen Krystallblättchen bestehendes Pulver, welches nur in heissem Wasser löslich ist.

Nach den ausgeführten Analysen kommt dem Baryumsalz die Formel

$$\left[\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}\right\} N \Big]_2 Ba$$

zu.

Analysen.

I. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben folgende Zahlen:

0,214 Gr. lieferten
0,2591 Gr. CO_2
0,1489 Gr. H_2O
0,0493 Gr. CO_3Ba als Rückstand,

hievon sind 0,0110 Gr. zum Gesammtkohlensäuregehalt zu addiren:

0,2701 Gr. CO_2 = 0,07367 Gr. C
= 34,426% C.
0,0489 Gr. H_2O = 0,005435 Gr. H
= 2,54% H.
0,04931 Gr. CO_3Ba = 0,03419 Gr. Ba
= 16,025% Ba.

II. 0,4263 Gr. ergaben bei der Stickstoffbestimmung 65ccm bei 22° C. und 739mm Druck = 16,767 N.

Für obige Formel

Berechnet sich:	Gefunden.
24 C = 34,573%	34,426%
12 H = 1,440 „	2,54 „
Ba = 16,446 „	16,025 „
10 N = 16,806 „	16,767 „
16 O = 30,732 „	—

Um die bei der Einwirkung der Salpetersäure ausser dem nitrirten Diphenylamin entstandenen Produkte aufzufinden, wurde die vom Nitrokörper abfiltrirte schwach gelb gefärbte salpetersaure Lösung mit Kalihydrat nahezu gesättigt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, wodurch die in Lösung befindlichen Mengen des Tetranitrodiphenylamin's entfernt werden. Dampft man die wässrige Lösung dann zur Trockne ein, und behandelt den Salzrückstand mit Alkohol, so schiessen aus dieser Lösung nach dem Verdunsten des Alkohol's Krystalle an, die als essigsaures Salz erkannt wurden. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Kaliumnitrat, enthält jedoch noch Phosphor- und Chlorwasserstoffsäure resp. deren Kaliumsalze.

Die Einwirkung der Salpetersäure unter den gegebenen Umständen ist demnach zugleich eine oxydirende und eine nitrirende; und als Produkte derselben werden gebildet: Tetranitrodiphenylamin, Essigsäure, Chlorwas-

serstoff- und Phosphorsäure. Der Verlauf der Reaktion kann durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$3\left\{\begin{array}{l}(C_6H_5)_2N\\ \quad|\\ \quad C<\begin{array}{l}Cl\\ PO_3H_2\end{array}\\ \quad|\\ \quad CH_3\end{array}\right\}+14\,HNO_3$$

$$=3\left\{\begin{array}{l}C_6H_3(NO_2)_2\\ C_6H_3(NO_2)_2\end{array}\right\}NH+3\,HCl+3\,PO_4H_3+3\,C_2H_4O_2+7\,H_2O+2\,NO.$$

Und in der That konnte durch die quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte die Richtigkeit der aufgestellten Gleichung nachgewiesen werden:

1,7725 Gr. der bei 120° C. getrockneten Phosphonsäure wurden mit verdünnter Salpetersäure vom sp. Gew. 1.15 in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben erhitzt. Die nach beendigter Zersetzung vom Nitrokörper durch Filtration getrennte Flüssigkeit wird mit Kalihydrat gesättigt und zur Trockne eingedampft. Dem schwach roth gefärbten Salzgemisch konnte durch abs. Alkohol alles essigsaure Kali entzogen werden, das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei 120° C. getrocknet und gewogen wurde.

1,7725 Gr. wasserfreier Phosphonsäure ergaben 0,2844 Gr. essigsaures Kali = 0,174 Gr. Essigsäure = 9,805%.

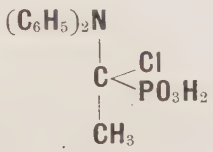
Bei der Salzsäure-Bestimmung wurden zwei mit Wasser gefüllte U-Röhren vorgelegt, im übrigen wie bei der Bestimmung der Essigsäure verfahren. Der durch salpetersaures Silber gefällte Niederschlag ergab: 0,4403 Gr. AgCl = 0,1119 Gr. HCl = 6,313%.

Berechnet werden:	Gefunden:
Für Essigsäure 10,212%	9,805%
„ Salzsäure 6,212 „	6,313 „

Hiernach kann die Phosphongruppe und das Chloratom nur in der α-Stellung am Kohlenstoff gebunden sein.

Denn wäre es der Fall, dass sich die Phosphongruppe oder das Chloratom in der β-Stellung befände, so müsste bei der Oxydation mit Salpetersäure Chloressigsäure resp. Glycolsäure und durch weitere Oxydation Oxalsäure entstehen. Da jedoch bei der Zersetzung **Essigsäure** gebildet wird, so ist wohl nicht anders anzunehmen, als dass auch in der Muttersubstanz die Methylgruppe unsubstituirt vorhanden war, während die Carboxylgruppe erst nach Abspaltung des Diphenylaminrestes der Phosphongruppe und des Chloratoms entstehen könnte.

Hiemit ist der definitive Beweis geliefert, dass der Phosphonsäure die Constitution



zukommt.

Verhalten des Acetyldiphenylamins gegen verdünnte Salpetersäure.

Nach den Angaben von A. W. Hofmann[1]) bildet sich bei der Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf Benzoyldiphenylamin eine Mononitroverbindung offenbar der folgenden Structur:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4(NO_2) \end{matrix}\right\} NC_7H_5O,$$

da sie beim Behandeln mit alkoholischer Natronlösung in Benzoësäure und in Mononitrodiphenylamin

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4(NO_2) \end{matrix}\right\} NH$$

zerfällt. Diese Angabe Hofmann's scheint nicht ganz mit dem im Vorstehenden beschriebenen Resultat meiner Untersuchungen über die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf die Phosphonsäure im Einklang zu stehen und darum musste es interessant erscheinen, die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Acetyldiphenylamin zu studiren.

Etwa 5 Gr. wurden in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben gebracht und mit der 30fachen Menge Salpetersäure vom sp. Gew. 1.15 übergossen. Die Anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit scheidet nach einiger Zeit feine, hellgelbe Nädelchen aus, bis etwa nach 4—5stündiger Einwirkung bei einer Temperatur von 110—120° C. die Reaktion beendet ist. Die durch Filtration getrennten Krystalle wurden mit heissem Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 188° C.,

[1]) Jahres-Bericht 17. 428.

ist in Alkohol und Aether leicht löslich und wird durch Alkalien mit scharlachrother Farbe aufgenommen.

I. 0,2594 Gr. der bei 120° C. getrockneten Substanz ergaben:

0,391 Gr. CO_2 = 41,106% C.
0,0467 „ H_2O = 2,000 „ H.

II. 0,3275 Gr. Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung: 59,2^{ccm} bei 20° C. und 744^{mm} Druck = 19,954% N.

Für Tetranitrodiphenylamin

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}\right\} NH$$

Berechnet sich:		Gefunden:
12 C =	41,2601	41,106
7 H =	2,0057	2,000
5 N =	20,057	19,954
8 N =	36,676	—

Die durch Filtration vom Nitrokörper getrennte salpetersaure Lösung enthält neben geringen Mengen des in Lösung befindlichen Tetranitrodiphenylamin's noch Essigsäure.

Die Reaktion verläuft daher nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2N \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 4\,HNO_3 = \left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix}\right\} NH + C_2H_4O_2 + 3\,H_2O.$$

Oxydation des Acetyldiphenylamin's.

Durch die bei der Oxydation der Phosphonsäure entstandenen Produkte veranlasst, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung konnte nicht zur Verwendung gelangen, da die Acetylverbindung nur spurenweise in Wasser löslich ist. Wird hingegen Acetyldiphenylamin mit der berechneten Menge Kaliumbichromat und Eisessig am aufsteigenden Kühler erhitzt, so tritt Reduktion der Chromsäure ein. Nach beendigter Reaktion wurde mit Kalihydrat gekocht und die vom abgeschiedenen Chromoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiacetat versetzt. Wird der weisse, körnig krystallinische Niederschlag durch Schwefelwasserstoffwasser zersetzt, so schiessen aus der vom Schwefelblei abfiltrirten und eingeengten Lösung säulenförmige Krystalle an, die theilweise bei 150° C. schmelzen. Der bei 150° C. liegende Schmelzpunkt, wie auch das Verhalten der sauer reagirenden Verbindung gegen Calciumsalze beweist, dass Oxalsäure vorlag.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Acetyldiphenylamin.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyldiphenylamin[1]) hat A. Claus aus den Reduktions-Produkten durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak eine Amid-Verbindung und aus dieser durch Eliminirung des Imidrestes einen sauerstoffhaltigen Körper erhalten, dessen Entstehung sich am einfachsten aus einem intermediär entstandenen Additions-Produkt von 1 Molekül Salzsäure mit Acetyldiphenylamin interpretiren lässt.

In der Voraussetzung, dass sich ein derartiges Additionsprodukt vielleicht auch direkt darstellen lasse, veranlasste mich Herr Prof. Claus zu folgenden Versuchen:

Acetyldiphenylamin wurde in einer U-förmigen Röhre im Oelbade auf 109—110° C. erhitzt und durch die geschmolzene Substanz während einigen Stunden trockenes Salzsäuregas durchgeleitet. Die gelb-grüne, syrupartige Flüssigkeit, welche eine bedeutende Gewichtszunahme ergab, erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten wurde. Die Krystalle besitzen den bei 103° C. liegenden Schmelzpunkt des Acetyldiphenylamin's. Die Acetylverbindung hat salzsaures Gas aufgenommen, das aber durch nachheriges Durchleiten

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XIV. 2370.

von Luft vollständig wieder verdrängt wurde, wie folgende Zahlen beweisen.

Wenn man aus der ursprünglichen syrupartigen Flüssigkeit, ohne sie mit einem Lösungsmittel zu behandeln, mittelst Hindurchleiten von trockener Luft das etwa mechanisch aufgenommene Salzsäure-Gas zu verdrängen sucht, so geht hiebei die ganze Gewichtszunahme wieder verloren und es restirt reines Acetyldiphenylamin. Bei einem quantitativ ausgeführten Versuch wurden folgende Zahlen erhalten:

Gewichtszunahme für 3,1604 Gr.
nach 2 Stunden = 0,130 „
„ 4 „ = 0,2555 „
Gewichtsabnahme
nach 2 Stunden = 0,115 „
„ 4 „ = 0,174 „
„ 12 „ = 0,2531 „

Wenn demnach bei 110° C. eine Verbindung der Salzsäure entstanden ist, so dokumentirt sich dieselbe als eine so lockere, dass sie schon ohne Einwirkung eines chemischen Agens wieder in ihre Bestandtheile zerfällt.

Erhitzt man hingegen die Acetylverbindung auf 200° bis 210° C. und leitet unter denselben Bedingungen salzsaures Gas hindurch, so werden über der Schmelze an den Glaswänden festsitzende gelbe Krystalle erhalten, die bei 136—140° C. schmelzen. Durch wiederholtes Durchleiten von trockener Luft kann die Verbindung von dem an haftenden Salzsäure-Gas befreit werden.

Zur Analyse wurden von der so getrockneten Substanz 0,4093 Gr. verwendet und ergaben:

1,0097 Gr. CO_2 = 0,2753 Gr. C. = 67,278% C.
0,220 Gr. H_2O = 0,0244 Gr. H. = 5,972% H.
0,4991 Gr. entsprechen:
0,3071 Gr. AgCl = 0,07063 Gr. Cl = 14,152% Cl.

0,1954 Gr. Substanz ergaben bei der Verbrennung 9,8^{ccm} bei 17° C. und 750^{mm} Druck = 5,743% N.

Die Zahlen stimmen auf ein Additionsprodukt von einem Molekül Acetyldiphenylamin mit einem Molekül Salzsäure: denn für die Formel

$$(C_6H_5)_2N$$
$$|$$
$$CO + HCl$$
$$|$$
$$CH_3$$

Berechnet sich:		Gefunden:	
14 C =	67,8787	67,278	
14 H =	5,6565	5,972	
Cl =	14,3434	14,152	%
D =	6,4646	—	
N =	5,6565	5,743	

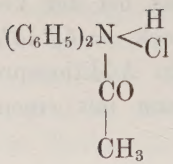
Wirkt auf das in Weingeist gelöste Additionsprodukt alkoholische Natronlösung ein, so scheidet sich unter Gelb-Färbung der Flüssigkeit Chlornatrium aus. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schiesst ein aus Krystallblättchen bestehender Körper an, dessen Eigenschaften wie z. B. der bei 54° C. liegende Schmelzpunkt mit denen des Diphenylamin's übereinstimmten. Lässt man das Lösungsmittel nicht verdunsten, sondern setzt Wasser zu, so fällt das Diphenylamin schwachroth gefärbt aus. Wird das Filtrat, nachdem mit Schwefelsäure übersättigt wurde, der Destillation unterworfen, so geht Essigsäure über.

Die Bildung des Diphenylamin's und die der Essigsäure bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlösung musste nach der Gleichung vor sich gegangen sein:

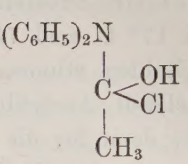
$$(C_6H_5)_2N(C_2H_3O)HCl + NaOH =$$
$$(C_6H_5)_2NH + C_2H_4O_2 + NaCl.$$

Für die Addition sind zwei Erklärung möglich, entweder hat sich ein salzsaures Salz oder ein Chlorhydrin gebildet.

I.



II.



Da das Additionsprodukt schon durch feuchte Luft in seine Bestandtheile zerlegt wird, so wird man keinen sicheren Schluss auf die grössere Wahrscheinlichkeit der einen oder anderen Structur ziehen können.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Claus im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg ausgeführt.

Möge es mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Claus, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit in so liebenswürdiger Weise zu Theil werden liess.

Freiburg, am 18. Juli 1882.

Julius Gerr.